

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-165515

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

A01N 43/90

A01N 43/90

A01N 25/08

A01N 43/38

(21)Application number : 06-256848

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.10.1994

(72)Inventor : MUNAKATA SHIGEO
SUZUKI SEIICHI
NATSUME FUMITSUGU

(30)Priority

Priority number : 05263766 Priority date : 21.10.1993 Priority country : JP

(54) SOLID AGROCHEMICAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solid agrochemical composition stable over a long period by mixing a crystallization preventing assistant such as an alkylene glycol rosin ester to a specific agricultural herbicide having excellent herbicidal activity, melting the mixture and supporting the mixture on a solid carrier.

CONSTITUTION: This solid agrochemical composition is produced by mixing a compound of formula I [W is A-R (A is O or S; R is an alkyl, an alkenyl, an alkynyl, etc.); X is a halogen or together with W forms O-CHR⁵-CO-NR⁶ (R⁵ is H or an alkyl; R⁶ is an alkyl, an alkenyl, etc.); Y is H or a halogen; Z is group of formula II formula III (U is O or S), formula IV or formula VI with an assistant exhibiting the action to prevent the crystallization of the compound of formula I and selected from alkylene glycol rosin esters and polyalkylene oxide rosin esters, melting the obtained mixture and supporting the mixture on a solid carrier. The composition can stably hold the agrochemical effect of the compound of formula I (e.g. the compound of formula VI) over a long period and gives slight phytotoxicity to crops.



I



II



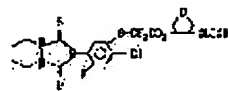
III



IV



V



VI

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

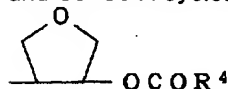
[Claim(s)]

[Claim 1] (i) The following general formula (I)

[Formula 1]

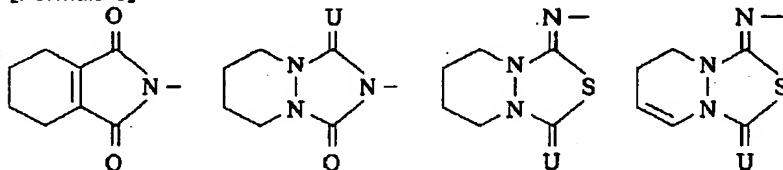


W shows the radical expressed with -A-R among the [above-mentioned type. A shows an oxygen atom or a sulfur atom. R is C1-C6. An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group and C3-C6 A cycloalkyl radical or -CR1 R2-CO-OR3 The radical expressed is shown. R1 And R2 A hydrogen atom or C1-C4 An alkyl group is shown. R3 A hydrogen atom and C1-C6 An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group and C3-C6 A cycloalkyl radical and C1-C6 A halo alkyl group or [Formula 2]



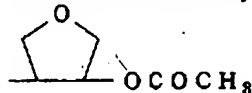
It comes out and the radical (R4 shows the alkyl group of C1-C4) expressed is shown. X shows a halogen atom. X may form -O-CHR5-CO-NR6- with W. R5 A hydrogen atom or C1-C4 An alkyl group is shown. R6 C1-C6 An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group or C3-C6 A cycloalkyl radical is shown. Y shows a hydrogen atom or a halogen atom. Z shows the radical expressed with following either.

[Formula 3]

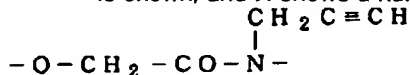


(An oxygen atom or a sulfur atom is shown by the above-mentioned inside U of a formula.) The solid agricultural chemicals constituent which is made to carry out mixed melting of at least one sort in the adjuvants which have a crystallization prevention operation of this agricultural chemicals active ingredient chosen among the agricultural chemicals active ingredients expressed with] from at least one sort, (ii) alkylene glycol rosin ester, and polyalkylene oxide rosin ester, and is characterized by contain the thing which solid support was made to support.

[Claim 2] Radical as which R is expressed in C2-C6 in a general formula (I) An alkynyl group or -CR1 R2-CO-OR3 (R1 and R2 show a hydrogen atom, and R3 is the alkyl group or [Formula 4] of C1-C6)

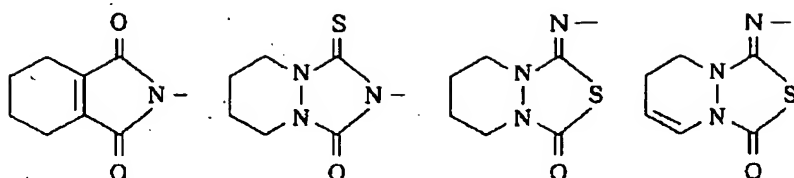


***** is shown, and X shows a halogen atom, or it is [Formula 5] in W.

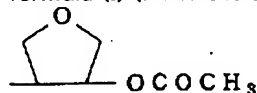


The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 in which it forms in, Y shows a halogen atom to, and the radical as which Z is expressed in following either is shown.

[Formula 6]

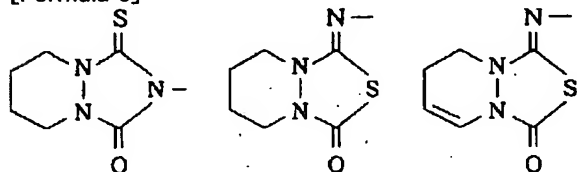


[Claim 3] The radical as which A indicates a sulfur atom to be and R is expressed in $-\text{CH}_2 \text{COOR}_3$ in a general formula (I) (R_3 is the alkyl group or [Formula 7] of C1-C4)

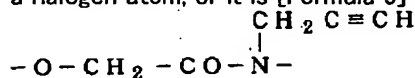


The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 in which an example, and X and Y show a halogen atom to, and the radical as which Z is expressed in following either is shown.

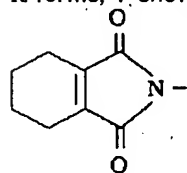
[Formula 8]



[Claim 4] In a general formula (I), A shows an oxygen atom, and R is C2-C4. An alkynyl group is shown, and X shows a halogen atom, or it is [Formula 9] in W.

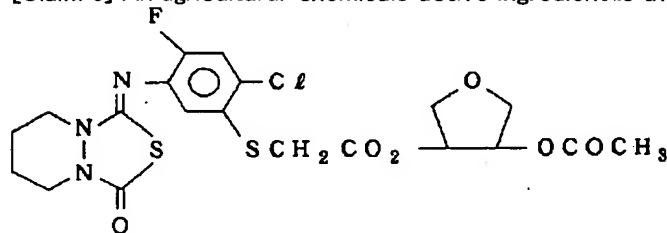


It forms, Y shows a halogen atom and Z is [Formula 10].

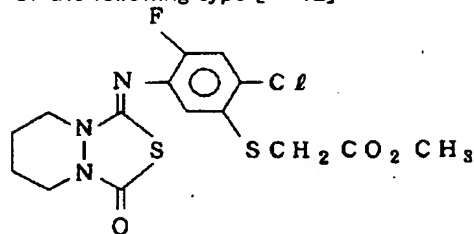


The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 in which it appears and the radical expressed is shown.

[Claim 5] An agricultural-chemicals active ingredient is the following type [** 11].



Or the following type [** 12]



The agricultural-chemicals constituent according to claim 1 come out of and expressed.

[Claim 6] The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 it is 0.1 to 10 times whose weight ratio to the agricultural-chemicals active ingredient of the adjuvants which have a crystallization prevention operation of this.

[Claim 7] The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 it is 0.1 to 5 times whose weight ratio to the agricultural-chemicals active ingredient of the adjuvants which have a crystallization prevention operation of

this.

[Claim 8] The solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1 whose number of addition mols of ethyleneoxide the adjuvants which have a crystallization prevention operation is polyoxyethylene rosin ester of 5-18.

[Claim 9] Furthermore, the anion system or the Nonion system surfactant is added. A solid agricultural-chemicals constituent according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a solid-state agricultural-chemicals constituent stable for a long period of time. In detail, the solid agricultural-chemicals constituent by this invention can hold stably the effectiveness (weeding-out activity) as agricultural chemicals of this agricultural-chemicals active ingredient highly over a long period of time, and has the description that the phytotoxicity over crops is very slight, and has a practically very advantageous property as agricultural chemicals (herbicide).

[0002]

[Description of the Prior Art] the herbicide for agriculture which has a weed control effect excellent in the compound group expressed with said general formula (I) — it is — water dispersible powder, an emulsion, or a floor bull agent — **** — it is already known that are-izing and it can be used (for example, JP,5-208975,A, JP,1-250388,A, JP,63-264489,A, the European Patent application public presentation No. 170191 official report, etc.). however, according to research of this invention persons, the difference in pharmaceutical preparation or the active ingredient in pharmaceutical preparation of the compound group expressed with said general formula (I) is physical — it was found out by the difference in description (crystallization condition) that there is a difference remarkable in the phytotoxicity over bioactive (weeding-out activity) and crops. That is, it turned out that that it is strong compared with the pharmaceutical preparation of others [phytotoxicity] although weeding-out activity is variously high among pharmaceutical preparation in the case of an emulsion and water dispersible powder of the compound group expressed with said general formula (I) are extremely inferior in bioactive (weeding-out activity) compared with the case where it exists by the amorphous state when the agricultural-chemicals active ingredient in pharmaceutical preparation exists by the crystallized state although phytotoxicity is slight.

[0003] On the other hand, although the floor bull agent was pharmaceutical preparation applicable to the agricultural-chemicals active ingredient of a crystallized state and phytotoxicity was slight, bioactive (weeding-out activity) was extremely inferior compared with the water dispersible powder containing an emulsion or the agricultural-chemicals active ingredient made amorphous, and the improvement in bioactive was not found by the approach of pulverizing-izing of a crystal grain child generally used, either. It is thought most desirable to pharmaceutical-preparation-ize in the form of solid preparations, such as water dispersible powder, from the above thing, using the agricultural-chemicals active ingredient made amorphous, if the phytotoxicity over crops and both sides of bioactive (weeding-out activity) are taken into consideration. However, also when an agricultural-chemicals active ingredient was made to make it amorphous in the case of water dispersible powder and was used for it by processing of distilling off the solvent after the dissolution with heating melting processing or an organic solvent, it turned out gradually with the passage of time that it is very difficult for an active ingredient to change to a crystallized state and to maintain an amorphous state at stability in pharmaceutical preparation, i.e., to keep bioactive (weeding-out activity) high stably.

[0004] Moreover, about amorphous-izing of a crystal-like compound, there is a publication of the approach using alkylene glycol derivatives, such as a polyethylene glycol, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, or polyoxyethylene sorbitan monooleate, to the compound which the approach using alkylene glycol is generally learned, for example, has an amino group and an amide group in a molecule at JP,1-308203,A. However, when there is no report about the stability of the amorphous state at the time of using these derivatives with time and the above-mentioned alkylene glycol derivatives were actually used to the agricultural-chemicals active ingredient in this invention, it turned out that it is inadequate for maintenance of an amorphous state. In pharmaceutical-preparation-izing of the compound group expressed with said general formula (I) as mentioned above, it has come to find out the approach that it may be satisfied with coincidence of both practical, about the phytotoxicity over bioactive (weeding-out activity) and crops until now.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquire wholeheartedly in order to solve the above-mentioned problem, they find out that the solid agricultural-chemicals constituent which consists of a specific configuration is stability for a long period of time, and came to complete this invention.

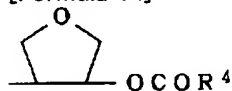
[0006] That is, the summary of this invention is the (i) following general formula (I).

[Formula 13]



[0007] W shows the radical expressed with -A-R among the [above-mentioned type. A shows an oxygen atom or a sulfur atom. R is C1-C6. An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group and C3-C6 A cycloalkyl radical or -OR1 R2-CO-OR3 The radical expressed is shown. R1 And R2 A hydrogen atom or C1-C4 An alkyl group is shown. R3 A hydrogen atom and C1-C6 An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group and C3-C6 A cycloalkyl radical and C1-C6 A halo alkyl group or [0008]

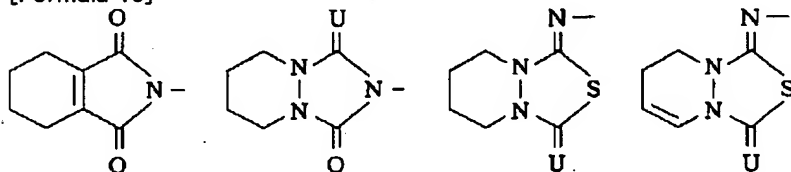
[Formula 14]



[0009] It comes out and the radical (R4 shows the alkyl group of C1-C4) expressed is shown. X shows a halogen atom. X may form -O-CHR5-CO-NR6- with W. R5 A hydrogen atom or C1-C4 An alkyl group is shown. R6 C1-C6 An alkyl group and C2-C6 An alkenyl radical and C2-C6 An alkynyl group or C3-C6 A cycloalkyl radical is shown. Y shows a hydrogen atom or a halogen atom. Z shows the radical expressed with following either.

[0010]

[Formula 15]

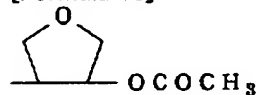


[0011] (An oxygen atom or a sulfur atom is shown by the above-mentioned inside U of a formula.) It consists in the solid agricultural chemicals constituent which is made to carry out mixed melting of at least one sort in the adjuvants which have a crystallization prevention operation of this agricultural chemicals active ingredient chosen among the agricultural chemicals active ingredients expressed with] from at least one sort, (ii) alkylene glycol rosin ester, and polyalkylene oxide rosin ester, and is characterized by contain the thing which solid support was made to support.

[0012] Hereafter, this invention is explained to a detail. The agricultural-chemicals active ingredient applied to this invention is shown by said general formula (I). This compound is indicated by for example, JP,5-208975,A, JP,1-250388,A, JP,63-264489,A, or the European Patent application public presentation No. 170191 official report etc. Effectiveness is greatest to the compound of especially the poor solubility [this invention / water] (the degree of aqueous solution is about 100 ppm or less at ordinary temperature) in the shape of a solid-state. As a desirable compound with which this invention is applied The radical as which W is expressed in -A-R in said general formula (I) (however, A shows an oxygen atom or a sulfur atom) R is C2-C6. An alkynyl group or -CR1 R2-CO-OR3 The radical expressed is shown and it is R1. And R2 A hydrogen atom is shown and it is R3. C1-C6 An alkyl group or

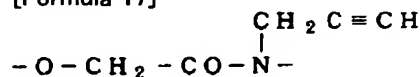
[0013]

[Formula 16]



[0014] It is ***** and X is [0015] in a halogen atom or W.

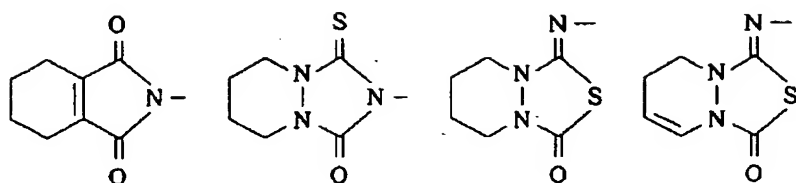
[Formula 17]



[0016] It comes out and what is the radical shown is mentioned. Moreover, what shows the radical as which Z is expressed in following either is mentioned.

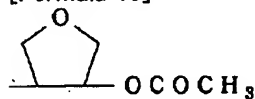
[0017]

[Formula 18]



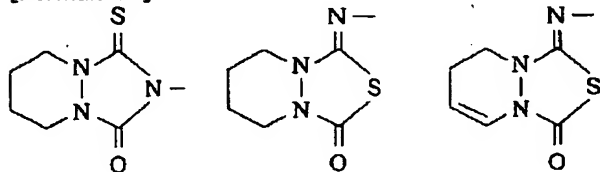
[0018] Furthermore, (i) W among the above-mentioned compounds is a radical (A shows a sulfur atom, R shows the radical expressed with $-\text{CH}_2\text{COOR}_3$, and R_3 is the alkyl group of C1-C4, or [0019]) expressed with $-\text{A}-\text{R}$.

[Formula 19]



[0020] It is what shows the radical as which Z is expressed in following either by being ***** and X and Y showing a halogen atom, and [0021].

[Formula 20]



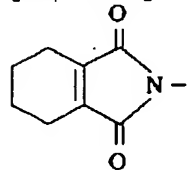
[0022] (ii) W is a radical (A shows an oxygen atom and R shows the alkynyl group of C2-C4) expressed with $-\text{A}-\text{R}$, and X shows a halogen atom, or it is [0023] in W.

[Formula 21]



[0024] It comes out, the radical shown is formed, Y shows a halogen atom, and Z is [0025].

[Formula 22]

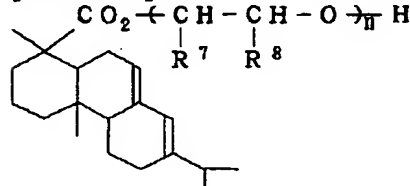


[0026] What comes out and shows the radical expressed is mentioned as a desirable thing. The compound shown, for example in the below-mentioned table 1 as an example of an agricultural-chemicals active ingredient in which this invention is applied is mentioned. Especially desirable things are Compound B and Compound C among Table 1. moreover, as adjuvants used for crystallization prevention of the above-mentioned compound group Alkylene glycol rosin ester or polyalkylene oxide rosin esters Alkylene glycol rosin ester, such as ethylene glycol rosin ester or propylene glycol rosin ester, or the number of addition mols of ethyleneoxide preferably 2-20, Polyalkylene oxide rosin ester, such as polypropylene oxide rosin ester of 2-20, is preferably mentioned for the number of addition mols of the polyoxyethylene rosin ester or propylene oxide of 5-18.

[0027] In addition, the alkylene glycol rosin ester or the polyalkylene oxide rosin esters said here is ester with the rosin, the alkylene glycol, or the polyalkylene glycol obtained from turpentine, and the principal component is shown by the following structure expression.

[0028]

[Formula 23]



[0029] (R^7 and R^8 express a hydrogen atom or a methyl group among the above-mentioned formula, and n expresses the integer of 1-20) Although the effectiveness of crystallization prevention is seen when 0.1 or more times is used by the weight ratio to the compound expressed with said general formula (I), the addition of the adjuvants which have these crystallization prevention operation It is good practically the 0.1 to 10 times as many

range as this, and to use in the 0.1 to 5 times as many range as this still more preferably.

[0030] The manufacture approach of the solid agricultural-chemicals constituent containing the melting mixture of the adjuvants which have a crystallization prevention operation of the agricultural-chemicals active ingredient and alkylene glycol rosin ester which are expressed with said general formula (I), or polyalkylene oxide rosin ester can usually adopt the following approaches. That is, after carrying out a cooling crack, or dissolving the above-mentioned mixture in an organic solvent, after carrying out heating melting of the above-mentioned mixture and making solid support support, and making solid support support this, remaining as it is or an organic solvent is cracked after evapotranspiration removal.

[0031] As an organic solvent used, the shape of a chain and annular ether, such as nitrogen-containing polar solvents, such as aromatic hydrocarbon, such as ester, such as alcohols, such as halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane, chloroform, and a carbon tetrachloride, a methanol, ethanol, and isopropanol, ethyl acetate, and butyl acetate, benzene, toluene, and a xylene, an acetonitrile, N-methyl pyrrolidone, and a pyridine, diethylether, a tetrahydrofuran, and dioxane, are mentioned, for example.

[0032] As solid support, solid simple substances usually used for agricultural pharmaceutical preparation, such as vegetable support, such as synthetic simple substances, such as mineral simple substances, such as the diatom earth, clay, talc, a kaolin, or a bentonite, a water silicon dioxide, and a calcium carbonate, or starch, and a cellulose, can be used. Although especially the amount of the solid simple substance used is not limited, it is usually desirable to carry out 0.5-10 weight section use to the mixture 1 weight section of an agricultural-chemicals active ingredient and alkylene glycol (Pori). Moreover, in order to raise the dispersibility of pharmaceutical preparation etc. to these solids support, after making surfactants, such as various anion system surfactants generally used or the Nonion system surfactant, support beforehand and making the above-mentioned mixture support, it does not matter even if it adds.

[0033] If it is usually used for agricultural-chemicals pharmaceutical preparation as a surfactant used, it will not be limited especially and amphoteric surface active agents, such as anion system surfactants, such as cation system surfactants, such as non-ion system surfactants, such as polyoxyethylene alkyl aryl ether and polyoxyethylene sorbitan monolaurate, alkyldimethyl benzyl ammonium chloride, and alkyl pyridinium chloride, alkylbenzene sulfonates, a ligninsulfonic acid salt, and a higher-alcohol sulfate, an alkyldimethyl betaine, and a dodecyl aminoethyl glycine, will be mentioned.

[0034] Thus, although the obtained solid agricultural-chemicals constituent can also be diluted and used for water as an agricultural water firework composition in a form as it is, it can also be further pharmaceutical-preparation-ized in forms, such as a granule or granulation water dispersible powder, using other solid support, surfactants, binders, water, etc. if needed. Moreover, it is also possible to pharmaceutical-preparation-ize as admixture by the approach of whether the above-mentioned solid agricultural-chemicals constituent is mixed in the solid preparations containing other agricultural-chemicals active ingredients and the paddle gap which mixes other agricultural-chemicals active ingredients in the above-mentioned solid agricultural-chemicals constituent. The alkylene glycol rosin ester or polyalkylene oxide rosin ester used into this invention is very effective in having the outstanding effectiveness it is ineffective to conventional alkylene glycol, although the compound group expressed with said general formula (I) is held to an amorphous state over a long period of time in pharmaceutical preparation, and holding stably the bioactive (weeding-out activity) of this compound group highly to it.

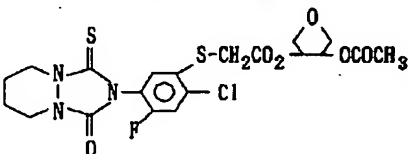
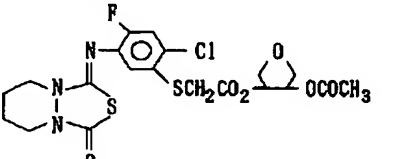
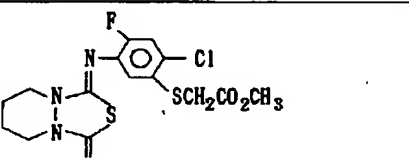
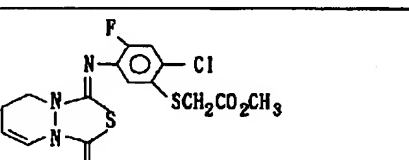
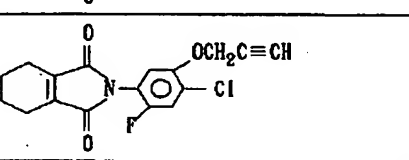
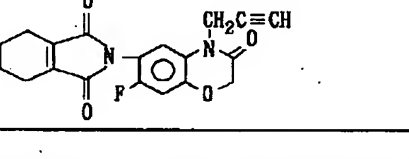
[0035]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to these examples. In addition, the compound of said general formula (I) used in the example is as being shown in the following table 1.

[0036]

[Table 1]

表 1

略 称	構 造	融点 (°C)
化合物 A		122~123
化合物 B		106.5~108
化合物 C		106~107
化合物 D		105~106
化合物 E		139~141
化合物 F		207.5~208.5

[0037] Propylene glycol rosin ester and the 20 sections were added to the compound B20 section of example 1 crystallized state, and about 80 degrees C was made to warm and carry out melting to it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 35 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0038] Propylene glycol rosin ester and the 20 sections were added to the compound C20 section of example 2 crystallized state, and about 80 degrees C was made to warm and carry out melting to it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 35 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0039] Propylene glycol rosin ester and the 20 sections were added to the compound D20 section of example 3 crystallized state, and about 80 degrees C was made to warm and carry out melting to it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 35 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0040] The polyoxyethylene rosin ester (15 ethyleneoxide addition mols) 5 section was added to the compound B20 section of example 4 crystallized state, and about 80 degrees C was made to warm and carry out melting to it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 50 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0041] Propylene glycol rosin ester and the 20 sections were added to the compound E 20 section of example 5

crystallized state, and about 80 degrees C was warmed and dissolved in it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 35 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0042] Propylene glycol rosin ester and the 20 sections were added to the compound F 20 section of example 6 crystallized state, and about 80 degrees C was warmed and dissolved in it. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 35 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting mixture was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as the water dispersible powder of this invention.

[0043] After adding the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section to the compound B20 section of example of comparison 1 crystallized state and mixing to homogeneity, the hammer mill ground, and it considered as comparison water dispersible powder.

After adding the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section to the compound C20 section of example of comparison 2 crystallized state and mixing to homogeneity, the hammer mill ground, and it considered as comparison water dispersible powder.

[0044] After adding the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section to the compound D20 section of example of comparison 3 crystallized state and mixing to homogeneity, the hammer mill ground, and it considered as comparison water dispersible powder.

The Solvesso 200 (alkyl naphthalene system solvent made from Exxon chemistry) 70 section and the polyoxyethylene styryl phenyl ether 10 section were added to the example of comparison 4 compound B20 section, the whole was dissolved in homogeneity, and it considered as the comparison emulsion.

[0045] To the example of comparison 5 compound C20 section, it is Solvesso 200. The 70 sections and the polyoxyethylene styryl phenyl ether 10 section were added, the whole was dissolved in homogeneity, and it considered as the comparison emulsion.

To the example of comparison 6 compound D20 section, it is Solvesso 200. The 70 sections and the polyoxyethylene styryl phenyl ether 10 section were added, the whole was dissolved in homogeneity, and it considered as the comparison emulsion.

[0046] After grinding until it added the polyoxyethylene-sorbitan-monooleate 20 section and the water 50 section to the compound B20 section of example of comparison 7 crystallized state and became the particle size of 0.4 micrometers or less with the wet grinding mill, the 2% water-solution 10 of xanthan gum section was added, and it mixed to homogeneity, and considered as the comparison floor bull agent.

[0047] After dissolving the compound B20 section of example of comparison 8 crystallized state in dichloromethane, dichloromethane was distilled off in the rotating evaporator. The obtained amorphous compound B was warmed and held at 80 degrees C. The solid support which becomes this from the mixture of the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section was added, and the above-mentioned melting compound was made to stick to homogeneity. After cooling, the adsorption solid-state was cracked with the hammer mill, and it considered as comparison water dispersible powder.

[0048] After adding the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section to the compound E 20 section of example of comparison 9 crystallized state and mixing to homogeneity, the hammer mill ground, and it considered as comparison water dispersible powder.

After adding the white carbon 20 section, the diatomaceous earth 55 section, the alkyl allyl compound sulfonate 2 section, and the lignosulfonic acid soda 3 section to the compound F 20 section of example of comparison 10 crystallized state and mixing to homogeneity, the hammer mill ground, and it considered as comparison water dispersible powder.

[0049] Example 1 of a trial The adjuvant 1 section aiming at various kinds of crystallization prevention was added, and it warmed at about 80 degrees C, and dissolved in the stability evaluation trial compound A - F1 amorphous section. Then, the sample was put on the conditions of 90% of humidity under the room temperature, and the deposit existence of a crystal was investigated after one week. The obtained result is shown in the following table 2.

[0050]

[Table 2]

表2 非品質の安定性評価試験結果 (室温、相対湿度90%の条件下)

補助剤類	化合物A	化合物B	化合物C	化合物D	化合物E	化合物F
ポリオキシエチレン (2) ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	△
ポリオキシエチレン (6) ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	○
ポリオキシエチレン (15) ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	○
プロピレングリコールロジンエステル	○	○	○	○	○	○
ポリエチレングリコール		×	×	×		
ポリエチレングリコールジメチルエーテル		×				
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	△	△	△	△	△	×
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート		×	×	×	△	△
ポリオキシエチレンステarylフェニルエーテル	△	△	△	△		
無添加 ²⁾	×	×	×	×	×	×

1) () An inner numeric value is [— A crystal is a deposit [0051] within one day.] thing evaluation: O which made dichloromethane distill off and make it amorphous by the rotary evaporator after dissolving in dichloromethane each compound of 2 A, and B, C, D, E and F in which the number of addition mols of ethyleneoxide is shown. — An amorphous state is one-week or more stability **. — For an amorphous state, a crystal is deposit x within one-day or more stability and one week. Example 2 of a trial Weeding-out effectiveness trial area 180cm² The pot made from a biscuit was filled up with the Hataji volcanic ash soil, and seeding was performed according to the pot for the various children of Indian mallow, ONAMOMI, and NOR SAGAO after dressing. Cultivation management is continued in a greenhouse. Growth **** of sample offering vegetation Five Indian mallow 3 - **** terms, When it reaches 5 ONAMOMI 3 - **** terms at 2.5 NOR SAGAO 2 - **** terms, each pharmaceutical preparation of an example and the example of a comparison is made into the amount of active principles. Per ha, Dilution adjustment was carried out with the water containing a spreader (X-77; 0.125%v/v) so that it might be set to 0.006 and 0.013 or 0.025kg, and the 250l. considerable amount was processed to the leave and stem of each vegetation with the small power pressurization sprayer as processing volume per ha. Then, cultivation management was continued in the greenhouse, and it investigated about the weeding-out effectiveness after drugs processing on the 21st. In addition, evaluation of the weeding-out effectiveness was carried out by the following criterion by macro-scopie observation.

[0052]

除草効果	被害率
0 ---	0% (無効果)
10 ---	10
20 ---	20
30 ---	30
40 ---	40
50 ---	50
60 ---	60
70 ---	70
80 ---	80
90 ---	90
100 ---	100 (完全枯死)

[Table 3] Criterion :

The obtained result is shown in Table 3 and 4.

[0053]

[Table 4]

表 3

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 3.5~4L	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~2.5 L	3草種 平均値
B	実施例 1	0. 025	100	100	100	100
		0. 013	100	100	90	97
		0. 006	100	70	70	80
	実施例 4	0. 025	100	100	100	100
		0. 013	100	95	80	92
		0. 006	100	70	75	82
	比較例 1	0. 025	100	5	25	43
		0. 013	80	0	0	27
		0. 006	75	0	0	25
	比較例 4	0. 025	100	100	100	100
		0. 013	100	100	100	100
		0. 006	100	90	85	92
	比較例 7	0. 025	100	20	30	50
		0. 013	90	5	10	35
		0. 006	80	0	0	27
無処理区		—	0	0	0	0

[0054]

[Table 5]

表 4

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 3.5~4L	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~2.5L	3草種 平均値
C	実施例 2	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	90	97
		0.006	100	85	85	90
	比較例 2	0.025	100	70	80	83
		0.013	100	35	55	63
		0.006	95	10	20	42
	比較例 5	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	100	100
		0.006	100	100	80	93
D	実施例 3	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	45	70	72
		0.006	100	35	75	70
	比較例 3	0.025	100	65	45	70
		0.013	100	25	25	50
		0.006	100	0	0	33
	比較例 6	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	65	90	85
		0.006	100	55	90	82

[0055] Example 3 of a trial Phytotoxicity trial area 180cm² to crops The pot made from a biscuit was filled up with the Hataji volcanic ash soil, and seeding was performed according to the pot for soybeans, corn, and wheat various children after dressing. Cultivation management is continued in a greenhouse. Growth **** of sample offering vegetation 1.5 soybean 1 - **** terms, When it reaches 3.5 corn 3 - **** terms at 3 wheat 2.5 - **** terms, Each pharmaceutical preparation of an example and the example of a comparison, is made into the amount of active principles. Per ha, Dilution adjustment was carried out with the water containing a spreader (X-77; 0.125%v/v) so that it might be set to 0.025, 0.05, and 0.1kg, and the 250l. considerable amount was processed to the leave and stem of each crops with the small power pressurization sprayer as processing volume per ha. Then, cultivation

management was continued in the greenhouse and it investigated about phytotoxicity after drugs processing on the 14th. In addition, evaluation of phytotoxicity was carried out by the following criterion by macro-scope observation.
[0056]

薬害	被害率
0 ----	0% (無害)
10 ----	10
20 ----	20
30 ----	30
40 ----	40
50 ----	50
60 ----	60
70 ----	70
80 ----	80
90 ----	90
100 ----	100 (完全枯死)

[Table 6] Criterion :

The obtained result is shown in Table 5 and 6.

[0057]

[Table 7]

表 5

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	ダイズ 1～1.5L	トウモロコシ 3～3.5L	コムギ 2.5～3L
B	実施例 1	0. 1	8	0	0
		0. 05	3	0	0
		0. 025	0	0	0
	比較例 1	0. 1	3	0	0
		0. 05	0	0	0
		0. 025	0	0	0
	比較例 4	0. 1	27	15	22
		0. 05	18	13	13
		0. 025	9	6	0
	比較例 7	0. 1	7	0	0
		0. 05	3	0	0
		0. 025	0	0	0
無処理区		—	0	0	0

[0058]

[Table 8]

表 6

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	サイズ 1~1.5L	トウモロコシ 3~3.5L	コムギ 2.5~3L
C	実施例 2	0.1	27	17	13
		0.05	9	5	9
		0.025	3	0	0
	比較例 2	0.1	23	17	23
		0.05	9	9	13
		0.025	3	0	9
	比較例 5	0.1	60	45	55
		0.05	33	27	45
		0.025	13	9	13
D	実施例 3	0.1	13	9	17
		0.05	9	9	3
		0.025	0	0	0
	比較例 3	0.1	15	13	9
		0.05	3	0	0
		0.025	0	0	0
	比較例 6	0.1	33	27	27
		0.05	27	13	18
		0.025	13	15	9

[0059] Example 4 of a trial It is 2 a with-time weeding-out effectiveness area of 180cm. The pot made from a biscuit was filled up with the Hataji volcanic ash soil, and seeding was performed according to the pot for the various children of ONAMOMI and NOR SAGAO after dressing. Cultivation management is continued in a greenhouse. Growth **** of sample offering vegetation An ONAMOMI 4 **** term, When it reaches at 3 NOR SAGAO 2 - **** terms, each pharmaceutical preparation of an example and the example of a comparison is made into the amount of active principles. Per ha, Dilution adjustment was carried out with the water containing a spreader (X-77; 0.125v/v) so that it might be set to 0.013 and 0.025 or 0.05kg, and the 250l. considerable amount was processed to the leave and stem of each vegetation with the small power pressurization sprayer as processing volume per ha. Then, cultivation management was continued in the greenhouse and it investigated about the weeding-out effectiveness after drugs processing on the 21st. Same processing was performed using the pharmaceutical preparation after three more month preservation, and the weeding-out effectiveness was investigated. In addition, evaluation of the weeding-out effectiveness was made to be the same as that of the example 2 of a trial. The obtained result is shown in Table 7 and 8.

[0060]

[Table 9]

表 7 製剤調製直後

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	オナモミ 4L	ノアサガオ 2〜3L	2草種 平均値
B	実施例 1	0. 0 5	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		0. 0 2 5	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		0. 0 1 3	9 0	8 0	8 5
	比較例 1	0. 0 5	3 5	4 0	3 8
		0. 0 2 5	5	2 0	1 3
		0. 0 1 3	0	0	0
	比較例 4	0. 0 5	1 0 0	1 0 0	1 0 0
		0. 0 2 5	1 0 0	9 5	9 8
		0. 0 1 3	8 0	8 5	8 3
無処理区		—	0	0	0

[0061]

[Table 10]

表 8 調製後 3 ヶ月保管製剤処理

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~3L	2草種 平均値
B	実施例 1	0.05	100	100	100
		0.025	100	100	100
		0.013	95	80	88
	比較例 1	0.05	40	45	43
		0.025	10	30	20
		0.013	0	5	3
	比較例 4	0.05	55	60	58
		0.025	25	45	35
		0.013	5	10	8
無処理区		—	0	0	0

[0062] Example 5 Weeding-out effectiveness trial area 180cm² The pot made from a biscuit was filled up with the Hataji volcanic ash soil, and seeding was performed according to the pot for the various children of Indian mallow, ONAMOMI, and NOR SAGAO after dressing. Cultivation management is continued in a greenhouse. Growth **** of sample offering vegetation Five Indian mallow 4.5 - **** terms, When it reaches 5.5 ONAMOMI 5 - **** terms at 4.5 NOR SAGAO 3 - **** terms, Each pharmaceutical preparation of an example and the example of a comparison is made into the amount of active principles. Per ha, Dilution adjustment was carried out with the water containing a spreader (X-77; 0.125%v/v) so that it might be set to 0.013 and 0.025 or 0.05kg, and the 250l. considerable amount was processed to the leave and stem of each vegetation with the small power pressurization sprayer as processing volume per ha. Then, cultivation management was continued in the greenhouse and it investigated about the weeding-out effectiveness after drugs processing on the 21st. In addition, evaluation of the weeding-out effectiveness was made to be the same as that of the example 2 of a trial. The obtained result is shown in Table 9.

[0063]

[Table 11]

表 9

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 4.5〜5L	オナモミ 5〜5.5L	ノアサガオ 3〜4.5L	3草種 平均値
E	実施例 5	0. 050	100	100	100	100
		0. 025	100	60	75	78
		0. 013	95	15	45	52
	比較例 9	0. 050	100	5	60	55
		0. 025	95	0	40	45
		0. 013	45	0	10	18
F	実施例 6	0. 050	100	100	100	100
		0. 025	100	60	90	83
		0. 013	90	50	85	75
	比較例 10	0. 050	70	35	90	65
		0. 025	30	30	65	42
		0. 013	20	25	45	30
無処理区		—	0	0	0	0

[0064]

[Effect of the Invention] As for the solid agricultural-chemicals constituent of this invention, an agricultural-chemicals active ingredient is held over a long period of time at stability at amorphous state. Consequently, the agricultural-chemicals constituent of this invention shows high weeding-out activity over a long period of time, and, moreover, its phytotoxicity over crops is slight.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-165515

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 43/90	1 0 3			
	1 0 4			
25/08				
43/38				

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平6-256848	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月21日	(72) 発明者	宗形 成郎 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-263766	(72) 発明者	鈴木 清一 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平5(1993)10月21日	(72) 発明者	夏目 文嗣 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化学株式会社横浜総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 固形農薬組成物

(57) 【要約】

【目的】 長期間保存後も高活性、高選択性を維持する農薬組成物を提供する。

【構成】 (i) 下記一般式 (I)

【化1】



で表される農薬活性成分（上記式中、W、X、YおよびZは明細書中に定義するとおり）のうち少なくとも1種、および (ii) アルキレングリコールロジンエステル類およびポリアルキレンオキサイドロジンエステル類から選ばれる該農薬活性成分の結晶化防止作用を有する補助剤類のうち少なくとも1種とを混合溶解させ、固形担体に担持させたものを含有することを特徴とする固形農薬組成物。

【特許請求の範囲】

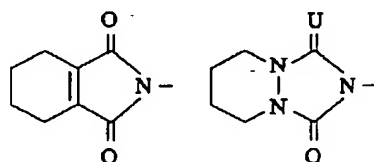
【請求項1】 (i) 下記一般式 (I)

【化1】



〔上記式中、

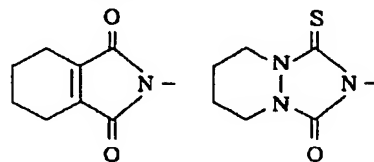
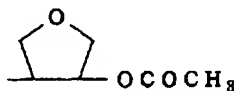
Wは、 $-A-R$ で表される基を示す。Aは、酸素原子、または硫黄原子を示す。Rは、 $C_1 - C_6$ のアルキル基、 $C_2 - C_6$ のアルケニル基、 $C_2 - C_6$ のアルキニル基、 $C_3 - C_6$ のシクロアルキル基、または $-CR^1$ $R^2 - CO - OR^3$ で表される基を示す。R¹ および R² は、水素原子、または $C_1 - C_4$ のアルキル基を示す。R³ は、水素原子、 $C_1 - C_6$ のアルキル基、 $C_2 - C_6$ のアルケニル基、 $C_2 - C_6$ のアルキニル基、 C



(上記式中Uは、酸素原子、または硫黄原子を示す。)〕で表される農薬活性成分のうち少なくとも1種、および (ii) アルキレングリコールロジエンステル類およびポリアルキレンオキサイドロジエンステル類から選ばれる該農薬活性成分の結晶化防止作用を有する補助剤類のうち少なくとも1種とを混合溶解させ、固形担体に担持させたものを含有することを特徴とする固形農薬組成物。

【請求項2】 一般式 (I) において、Rが $C_2 - C_6$ のアルキニル基または $-CR^1$ $R^2 - CO - OR^3$ で表される基 (R¹ および R² は水素原子を示し、R³ は $C_1 - C_6$ のアルキル基または

【化4】

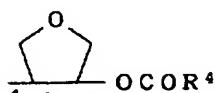


【請求項3】 一般式 (I) において、Aが硫黄原子を示し、Rが $-CH_2 COOR^3$ で表される基 (R³ は $C_1 - C_4$ のアルキル基または

【化7】

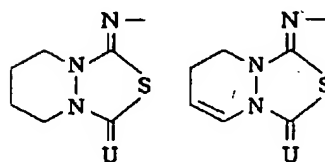
$C_3 - C_6$ のシクロアルキル基、 $C_1 - C_6$ のハロアルキル基、または

【化2】



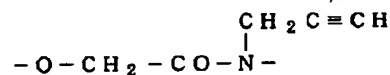
で表される基 (R⁴ は、 $C_1 - C_4$ のアルキル基を示す) を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。XはWとともに $-O-CHR^5 - CO - NR^6 -$ を形成していてもよい。R⁵ は、水素原子、または $C_1 - C_4$ のアルキル基を示す。R⁶ は、 $C_1 - C_6$ のアルキル基、 $C_2 - C_6$ のアルケニル基、 $C_2 - C_6$ のアルキニル基、または $C_3 - C_6$ のシクロアルキル基を示す。Yは、水素原子、またはハロゲン原子を示す。Zは、以下のいずれかで表される基を示す。

【化3】



を示す) を示し、Xがハロゲン原子を示すかWとともに

【化5】

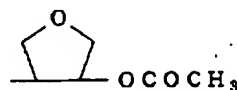
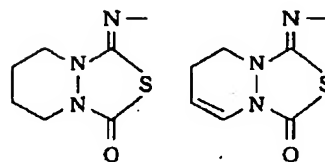


を形成し、

Yがハロゲン原子を示し、

Zが以下のいずれかで表される基を示す請求項1記載の固形農薬組成物。

【化6】

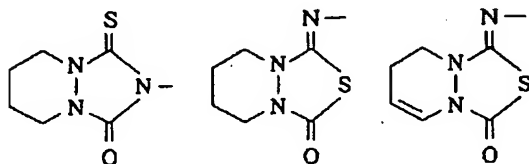


を示し、

XおよびYがハロゲン原子を示し、

Zが以下のいずれかで表される基を示す請求項1記載の固形農薬組成物。

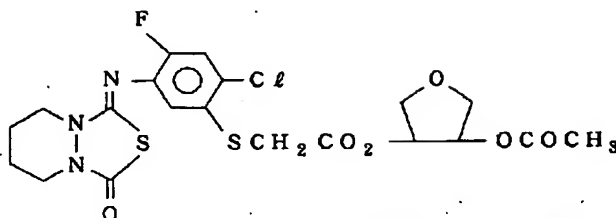
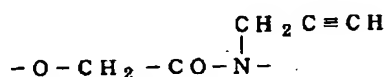
【化8】



【請求項4】 一般式(I)において、Aが酸素原子を示し、RがC₂ - C₄ のアルキニル基を示し、

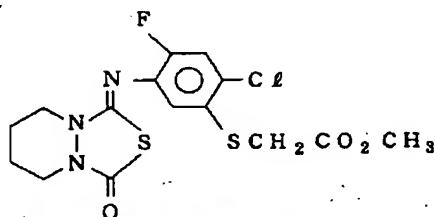
Xがハロゲン原子を示すか、Wとともに

【化9】



または下記式

【化12】



で表される請求項1記載の農薬組成物。

【請求項6】 結晶化防止作用を有する補助剤類の農薬活性成分に対する重量比率が0.1～10倍である請求項1記載の固形農薬組成物。

【請求項7】 結晶化防止作用を有する補助剤類の農薬活性成分に対する重量比率が0.1～5倍である請求項1記載の固形農薬組成物。

【請求項8】 結晶化防止作用を有する補助剤類が、エチレンオキシドの付加モル数が5～18のポリオキシエチレンジソルファートである請求項1記載の固形農薬組成物。

【請求項9】 更に、アニオン系またはノニオン系界面活性剤が添加されている。請求項1記載の固形農薬組成物。

【発明の詳細な説明】

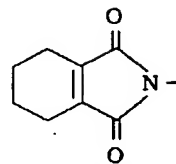
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、長期間安定な固体農薬

を形成し、

Yがハロゲン原子を示し、Zが

【化10】



で表される基を示す、請求項1記載の固形農薬組成物。

【請求項5】 農薬活性成分が下記式

【化11】

組成物に関する。詳しくは、本発明による固形農薬組成物は、該農薬活性成分の農薬としての効果（除草活性）を長期にわたり安定的に高く保持でき、かつ作物に対する薬害が極めて軽微であるという特徴を有し、農薬（除草剤）としての実用上極めて有利な性質を有する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 前記一般式(I)で表される化合物群は、優れた雑草防除効力を有する農業用除草剤であり、水和剤、乳剤またはフロアブル剤等に製剤化され使用できることが既に知られている（例えば、特開平5-208975号公報、特開平1-250388号公報、特開昭63-264489号公報およびヨーロッパ特許出願公開第170191号公報等）。しかしながら、本発明者らの研究によれば、前記一般式(I)で表される化合物群は、製剤の違いまたは製剤中の活性成分の物理的性状（結晶化状態）の違いにより、生物活性（除草活性）および作物に対する薬害に顕著な差のあることが見いだされた。すなわち、前記一般式(I)で表される化合物群の種々製剤のうち、乳剤の場合には除草活性は高いものの薬害が他の製剤に比べ強いこと、また水和剤は薬害は軽微であるが、製剤中の農薬活性成分が結晶状態で存在する場合には非晶状態で存在する場合に比べて生物活性（除草活性）が極めて劣ることがわかった。

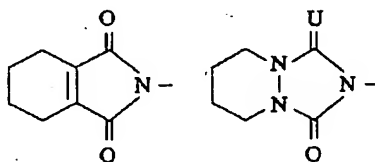
【0003】 一方、フロアブル剤は結晶状態の農薬活性成分に適用できる製剤であり、薬害は軽微であるが、生

物活性（除草活性）は乳剤または非晶質化された農薬活性成分を含む水和剤に比べて極めて劣り、一般に用いられる結晶粒子の微粉砕化の方法によっても生物活性の向上は見られなかった。以上のことから、作物に対する薬害と生物活性（除草活性）の両面を考慮すると、非晶質化された農薬活性成分を用いて水和剤等の固形製剤の形に製剤化するのが最も好ましいと考えられる。しかし、水和剤の場合に農薬活性成分を加熱溶融処理または有機溶媒で溶解後溶媒を留去する等の処理で非晶質化させて用いた場合にも、時間の経過と共に徐々に活性成分が結晶状態に変化し、製剤中で非晶質状態を安定に保つこと、すなわち生物活性（除草活性）を安定的に高く保つことが極めて困難であることが分かった。

【0004】また、結晶状化合物の非晶質化に関しては、アルキレングリコール類を用いる方法が一般に知られており、例えば特開平1-308203号公報には、分子中にアミノ基、アミド基を持つ化合物に対し、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルまたはポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のアルキレングリコール誘導体を用いる方法の記載がある。しかし、これら誘導体を用いた場合の非晶質状態の経時的安定性についての報告は無く、実際、上記アルキレングリコール誘導体類を本発明中の農薬活性成分に対して用いたところ、非晶質状態の保持には不十分なものであることが分かった。以上のように前記一般式（I）で表される化合物群の製剤化においては、これまで生物活性（除草活性）および作物に対する薬害に関し、両者を同時に実用的に満足し得る方法を見出すに至っていなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するため鋭意検討し、特定構成からなる固形農薬組成物が長期間安定であることを見だし、本発明を完成するに至った。



【0011】（上記式中Uは、酸素原子、または硫黄原子を示す。）で表される農薬活性成分のうち少なくとも1種、および(ii)アルキレングリコールロジンエステル類およびポリアルキレンオキサイドロジンエステル類から選ばれる該農薬活性成分の結晶化防止作用を有する補助剤類のうち少なくとも1種とを混合溶融させ、固形担体に担持させたものを含有することを特徴とする固形農薬組成物に存する。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に適用される農薬活性成分は、前記一般式（I）で示され

【0006】すなわち、本発明の要旨は、(i) 下記一般式（I）

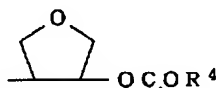
【化13】



【0007】〔上記式中、Wは、 $-A-R$ で表される基を示す。Aは、酸素原子、または硫黄原子を示す。Rは、 C_1-C_6 のアルキル基、 C_2-C_6 のアルケニル基、 C_2-C_6 のアルキニル基、 C_3-C_6 のシクロアルキル基、または $-CR^1R^2-CO-OR^3$ で表される基を示す。R¹およびR²は、水素原子、または C_1-C_4 のアルキル基を示す。R³は、水素原子、 C_1-C_6 のアルキル基、 C_2-C_6 のアルケニル基、 C_2-C_6 のアルキニル基、 C_3-C_6 のシクロアルキル基、 C_1-C_6 のハロアルキル基、または

【0008】

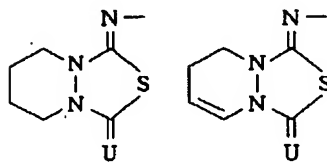
【化14】



【0009】で表される基（R⁴は、 C_1-C_4 のアルキル基を示す）を示す。Xは、ハロゲン原子を示す。XはWとともに $-O-CHR^5-CO-NR^6-$ を形成していてもよい。R⁵は、水素原子、または C_1-C_4 のアルキル基を示す。R⁶は、 C_1-C_6 のアルキル基、 C_2-C_6 のアルケニル基、 C_2-C_6 のアルキニル基、または C_3-C_6 のシクロアルキル基を示す。Yは、水素原子、またはハロゲン原子を示す。Zは、以下のいずれかで表される基を示す。

【0010】

【化15】



る。かかる化合物は、例えば特開平5-208975号公報、特開平1-250388号公報、特開昭63-264489号公報またはヨーロッパ特許出願公開第170191号公報等に記載されている。特に本発明では、固体状で水に難溶性（水溶解度が常温で約100ppm以下）の化合物に対して効果が絶大である。本発明が適用される好ましい化合物としては、前記一般式（I）において、Wが $-A-R$ で表される基（ただし、Aは酸素原子または硫黄原子を示し、Rは C_2-C_6 のアルキニル基または $-CR^1R^2-CO-OR^3$ で表される基を

示し、 R^1 および R^2 は水素原子を示し、 R^3 は $C_1 - C_6$ のアルキル基、または

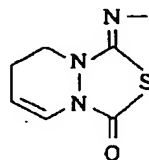
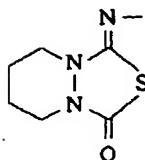
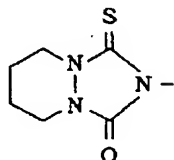
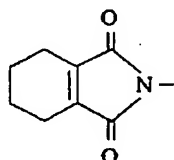
【0013】

【化16】



【0014】を示す)であり、Xがハロゲン原子またはWとともに

【0015】



【0018】さらに上記化合物のうち、(i) Wは-A-Rで表される基 (Aは硫黄原子を示し、Rは-CH₂COOR³で表される基を示し、 R^3 は $C_1 - C_4$ のアルキル基または

【0019】

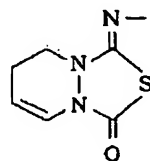
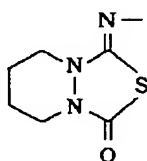
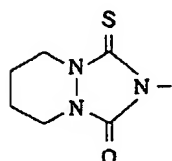
【化19】



【0020】を示す)であり、XおよびYはハロゲン原子を示し、Zは以下のいずれかで表される基を示すものや、

【0021】

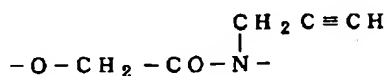
【化20】



【0022】(ii) Wは-A-Rで表される基 (Aは酸素原子を示し、Rは $C_2 - C_4$ のアルキニル基を示す)であり、Xはハロゲン原子を示すか、Wとともに

【0023】

【化21】

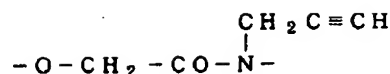


【0024】で示される基を形成し、Yはハロゲン原子を示し、Zは

【0025】

【化22】

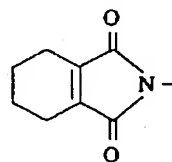
【化17】



【0016】で示される基であるものが挙げられる。また、Zは以下のいずれかで表される基を示すものが挙げられる。

【0017】

【化18】

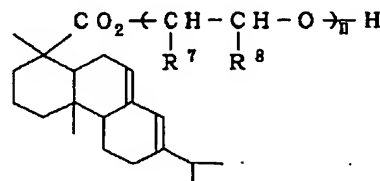


【0026】で表わされる基を示すものが好ましいものとして挙げられる。本発明が適用される農薬活性成分の具体例としては、例えば後述の表1に示す化合物が挙げられる。特に好ましいのは表1中、化合物B及び化合物Cである。また、上記化合物群の結晶化防止のために用いられる補助剤類としては、アルキレングリコールロジンエステル類またはポリアルキレンオキサイドロジンエステル類、好ましくはエチレングリコールロジンエステルまたはプロピレングリコールロジンエステル等のアルキレングリコールロジンエステル類またはエチレンオキサイドの付加モル数が2~20の、好ましくは5~18の、ポリオキシエチレンロジンエステルまたはプロピレンオキサイドの付加モル数が2~20のポリプロピレンオキサイドロジンエステル等のポリアルキレンオキサイドロジンエステル類が挙げられる。

【0027】なお、ここで言うアルキレングリコールロジンエステル類またはポリアルキレンオキサイドロジンエステル類とは、松脂から得られるロジンとアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールとのエステルであって、その主成分は下記構造式で示される。

【0028】

【化23】



【0029】（上記式中、 R^7 および R^8 は水素原子またはメチル基を表し、 n は1～20の整数を表す）これら結晶化防止作用を有する補助剤類の添加量は前記一般式（I）で表される化合物に対し重量比率で0.1倍以上を用いた場合に結晶化防止の効果がみられるが、実用上は0.1～100倍の範囲、さらに好ましくは0.1～50倍の範囲で用いるのが良い。

【0030】前記一般式（I）で表される農薬活性成分およびアルキレングリコールロジンエステル類またはポリアルキレンオキサイドロジンエステル類等の結晶化防止作用を有する補助剤類との熔融混合物を含む固形農薬組成物の製造方法は、通常、以下のような方法が採用できる。すなわち、上記混合物を加熱熔融させ固形担体に担持させた後、冷却解砕するか、または上記混合物を有機溶媒に溶解しこれを固形担体に担持させた後、そのまま、もしくは有機溶媒を蒸散除去後、解砕する。

【0031】使用される有機溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、 N -メチルピロリドン、ピリジン等の含窒素極性溶媒類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の鎖状または環状のエーテル類が挙げられる。

【0032】固形担体としては、ケイソウ土、クレー、タルク、カオリンまたはベントナイト等の鉱物性単体、含水二酸化珪素、炭酸カルシウム等の合成単体またはデンプン、セルロース等の植物性担体等の通常、農薬製剤に用いられる固形単体を使用することができる。固形単体の使用量は特に限定されるものではないが、通常、農薬活性成分と（ポリ）アルキレングリコールの混合物1重量部に対し0.5～10重量部使用することが好ましい。また、これら固形担体には製剤の分散性等を向上させるため、一般に用いられる各種アニオン系界面活性剤またはノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を予め担持

させておいてもよく、また上記混合物を担持させた後、添加しても構わない。

【0033】使用される界面活性剤としては通常、農薬製剤に用いられるものであれば、特に限定されるものでなく、例えば、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等の非イオン系界面活性剤、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、アルキルピリジニウムクロリド等のカチオン系界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、アルキルジメチルベタイン、ドデシルアミノエチルグリシン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0034】このようにして得られた固形農薬組成物は、そのままの形で農業用水和剤として水に希釈し使用することもできるが、更に必要に応じて他の固形担体、界面活性剤、結合剤および水等を用い、粒剤または顆粒水和剤等の形に製剤化することもできる。また、他の農薬活性成分を含む固形製剤中に上記固形農薬組成物を混合するか、または上記固形農薬組成物中に他の農薬活性成分を混合するかいずれかの方法により混合剤として製剤化することも可能である。本発明中に用いられるアルキレングリコールロジンエステル類またはポリアルキレンオキサイドロジンエステル類等は前記一般式（I）で表される化合物群を製剤中で長期にわたり非晶質状態に保持するのに、従来のアルキレングリコール類に無い優れた効果を有し、該化合物群の生物活性（除草活性）を安定的に高く保持するのに極めて有効である。

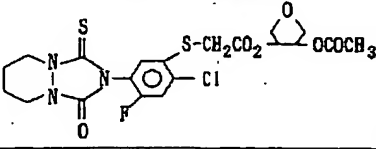
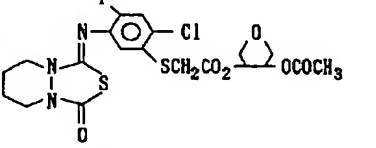
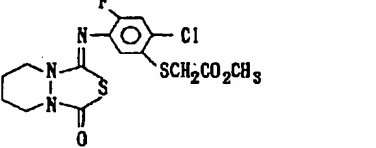
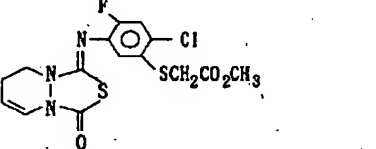
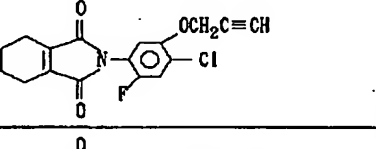
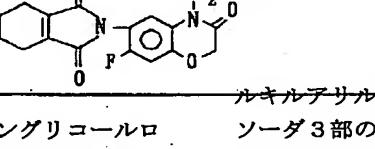
【0035】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中で用いた前記一般式（I）の化合物は、以下の表1に示すとおりである。

【0036】

【表1】

表1

略 称	構 造	融点 (°C)
化合物A		122~123
化合物B		106.5~108
化合物C		106~107
化合物D		105~106
化合物E		139~141
化合物F		207.5~208.5

【0037】実施例1

結晶状態の化合物B 20部に、プロピレングリコールロジンエステル、20部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土35部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0038】実施例2

結晶状態の化合物C 20部に、プロピレングリコールロジンエステル、20部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土35部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0039】実施例3

結晶状態の化合物D 20部に、プロピレングリコールロジンエステル、20部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土35部、ア

ルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0040】実施例4

結晶状態の化合物B 20部に、ポリオキシエチレンロジンエステル（エチレンオキサイド付加モル数15）5部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土50部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0041】実施例5

結晶状態の化合物E 20部に、プロピレングリコールロジンエステル、20部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土35部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマ

ーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0042】実施例6

結晶状態の化合物F 20部に、プロピレングリコールロジンエステル、20部を加え約80℃に加温し溶解させた。これにホワイトカーボン20部、珪藻土35部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶解混合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して本発明の水和剤とした。

【0043】比較例1

結晶状態の化合物B 20部に、ホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部を加え均一に混合した後ハンマーミルで粉砕し、比較水和剤とした。

比較例2

結晶状態の化合物C 20部に、ホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部を加え均一に混合した後ハンマーミルで粉砕し、比較水和剤とした。

【0044】比較例3

結晶状態の化合物D 20部に、ホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部を加え均一に混合した後ハンマーミルで粉砕し、比較水和剤とした。

比較例4

化合物B 20部に、ソルベッソー200（エクソン化学製アルキルナフタリン系溶剤）70部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル10部を加え、全体を均一に溶解して比較乳剤とした。

【0045】比較例5

化合物C 20部に、ソルベッソー200 70部、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル10部を加え、全体を均一に溶解して比較乳剤とした。

比較例6

化合物D 20部に、ソルベッソー200 70部、ポリ

オキシエチレンスチリルフェニルエーテル10部を加え、全体を均一に溶解して比較乳剤とした。

【0046】比較例7

結晶状態の化合物B 20部に、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート20部、水50部を加え、湿式粉砕機で粒径0.4 μm以下になるまで粉砕した後、キサンタンガムの2%水溶液10部を加え、均一に混合して比較フロアブル剤とした。

【0047】比較例8

結晶状態の化合物B 20部をジクロロメタンに溶解させた後、ロータリーエバポレーターにてジクロロメタンを留去した。得られた非晶質の化合物Bを80℃に加温し保持した。これにホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部の混合物からなる固形担体を加え、上記溶融化合物を均一に吸着させた。冷却後、吸着固体をハンマーミルで解砕して比較水和剤とした。

【0048】比較例9

結晶状態の化合物E 20部に、ホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部を加え均一に混合した後ハンマーミルで粉砕し、比較水和剤とした。

比較例10

結晶状態の化合物F 20部に、ホワイトカーボン20部、珪藻土55部、アルキルアリルスルホネート2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部を加え均一に混合した後ハンマーミルで粉砕し、比較水和剤とした。

【0049】試験例1 非晶質の安定性評価試験

化合物A～F 1部に、各種の結晶化防止を目的とした補助剤1部を加え、約80℃に加温して溶解した。その後、試料を室温下、湿度90%の条件に置き、1週間後に結晶の析出有無を調べた。得られた結果を下記表2に示す。

【0050】

【表2】

表2 非晶質の安定性評価試験結果（室温、相対湿度90%の条件下）

補助剤類	化合物A	化合物B	化合物C	化合物D	化合物E	化合物F
ポリオキシエチレン（2）ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	△
ポリオキシエチレン（6）ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	○
ポリオキシエチレン（15）ロジンエステル ¹⁾	○	○	○	○	○	○
プロピレングリコールロジンエステル	○	○	○	○	○	○
ポリエチレングリコール		×	×	×		
ポリエチレングリコールジメチルエーテル		×				
ポリオキシエチレノニルフェニルエーテル	△	△	△	△	△	×
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート		×	×	×	△	△
ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル	△	△	△	△		
無添加 ²⁾	×	×	×	×	×	×

1)（）内の数値はエチレンオキシドの付加モル数を示す

2) A, B, C, D, E, Fの各化合物をジクロルメタンに溶解後、ロータリーエバポレーターでジクロルメタンを留去し非晶質化させたもの

評価：○…非晶質状態が1週間以上安定

△…非晶質状態が1日以上安定、1週間以内に結晶が析出

×…1日以内に結晶が析出

【0051】試験例2 除草効果試験

面積180cm²の素焼製ポットに畑地火山灰土壌を充填し、施肥後、イチビ、オナモミおよびノアサガオの各種子をポット別に播種を行った。温室内で栽培管理を続け、供試植物の生育葉令が、イチビ3～5葉令期、オナモミ3～5葉令期、ノアサガオ2～2.5葉令期に達した時、実施例および比較例の各製剤を有効成分量として1ヘクタール当たり、0.006, 0.013, 0.025kgとなるように展着剤（X-77; 0.125% v/v）を含む水で希釈調整し、1ヘクタール当たりの処理液量として250リットル相当量を小型動力加圧噴霧器で各植物の茎葉部に処理を行った。その後、温室内

で栽培管理を続け、薬剤処理後21日目に除草効果について調査を行った。なお、除草効果の評価は、肉眼観察にて下記の判定基準で実施した。

【0052】

【表3】判定基準：

除草効果	被害率
0 ----	0%（無効果）
10 ----	10
20 ----	20
30 ----	30
40 ----	40
50 ----	50
60 ----	60
70 ----	70
80 ----	80
90 ----	90

得られた結果を表3および表4に示す。100（完全枯死）

【0053】

【表4】

表3

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 3.5~4L	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~2.5 L	3草種 平均値
B	実施例 1	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	90	97
		0.006	100	70	70	80
	実施例 4	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	95	80	92
		0.006	100	70	75	82
	比較例 1	0.025	100	5	25	43
		0.013	80	0	0	27
		0.006	75	0	0	25
	比較例 4	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	100	100
		0.006	100	90	85	92
	比較例 7	0.025	100	20	30	50
		0.013	90	5	10	35
		0.006	80	0	0	27
	無処理区	—	0	0	0	0

【0054】

【表5】

表4

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 3.5~4L	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~2.5L	3草種 平均値
C	実施例 2	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	90	97
		0.006	100	85	85	90
	比較例 2	0.025	100	70	80	83
		0.013	100	35	55	63
		0.006	95	10	20	42
	比較例 5	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	100	100	100
		0.006	100	100	80	93
D	実施例 3	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	45	70	72
		0.006	100	35	75	70
	比較例 3	0.025	100	65	45	70
		0.013	100	25	25	50
		0.006	100	0	0	33
	比較例 6	0.025	100	100	100	100
		0.013	100	65	90	85
		0.006	100	55	90	82

【0055】試験例3 作物に対する薬害試験
面積180cm²の素焼製ポットに畑地火山灰土壌を充填し、施肥後、ダイズ、トウモロコシおよびコムギ各種子をポット別に播種を行った。温室内で栽培管理を続け、供試植物の生育葉令がダイズ1~1.5葉令期、トウモロコシ3~3.5葉令期、コムギ2.5~3葉令期に達した時、実施例および比較例の各製剤を有効成分量

として1ヘクタール当たり、0.025、0.05、0.1kgとなるように展着剤(X-77; 0.125%v/v)を含む水で希釈調整し、1ヘクタール当たりの処理液量として250リットル相当量を小型動力加圧噴霧器で各作物の茎葉部に処理を行った。その後、温室内で栽培管理を続け、薬剤処理後14日目に薬害について調査を行った。なお、薬害の評価は、肉眼観察にて下

記の判定基準で実施した。

【0057】

【0056】

【表7】

【表6】判定基準：

薬 害	被害率
0 ----	0% (無害)
10 ----	10
20 ----	20
30 ----	30
40 ----	40
50 ----	50
60 ----	60
70 ----	70
80 ----	80
90 ----	90

得られた結果を表5および表6に示す。

表5

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	ダイズ 1〜1.5L	トウモロコシ 3〜3.5L	コムギ 2.5〜3L
B	実施例 1	0. 1	8	0	0
		0. 05	3	0	0
		0. 025	0	0	0
	比較例 1	0. 1	3	0	0
		0. 05	0	0	0
		0. 025	0	0	0
	比較例 4	0. 1	27	15	22
		0. 05	18	13	13
		0. 025	9	6	0
	比較例 7	0. 1	7	0	0
		0. 05	3	0	0
		0. 025	0	0	0
無処理区		—	0	0	

【0058】

【表8】

表 6

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	ダイズ 1～1.5L	トウモロコシ 3～3.5L	コムギ 2.5～3L
C	実施例 2	0.1	27	17	13
		0.05	9	5	9
		0.025	3	0	0
	比較例 2	0.1	23	17	23
		0.05	9	9	13
		0.025	3	0	9
	比較例 5	0.1	60	45	55
		0.05	33	27	45
		0.025	13	9	13
D	実施例 3	0.1	13	9	17
		0.05	9	9	3
		0.025	0	0	0
	比較例 3	0.1	15	13	9
		0.05	3	0	0
		0.025	0	0	0
	比較例 6	0.1	33	27	27
		0.05	27	13	18
		0.025	13	15	9

【0059】試験例4 経時的除草効果

面積180cm²の素焼製ポットに畑地火山灰土壌を充填し、施肥後、オナモミおよびノアサガオの各種子をポット別に播種を行った。温室内で栽培管理を続け、供試植物の生育葉令がオナモミ4葉令期、ノアサガオ2～3葉令期に達した時、実施例および比較例の各製剤を有効成分量として1ヘクタール当たり、0.013, 0.025, 0.05kgとなるように展着剤(X-77; 0.125%v/v)を含む水で希釈調整し、1ヘクタ

ール当たりの処理液量として250リットル相当量を小型動力加圧噴霧器で各植物の茎葉部に処理を行った。その後、温室内で栽培管理を続け、薬剤処理後21日目に除草効果について調査を行った。さらに3ヶ月保存後の製剤を用いて同様の処理を行って除草効果を調べた。なお、除草効果の評価は、試験例2と同様にした。得られた結果を表7および表8に示す。

【0060】

【表9】

表7 製剤調製直後

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	オナモミ 4L	ノアサガオ 2～3L	2草種 平均値
B	実施例 1	0.05	100	100	100
		0.025	100	100	100
		0.013	90	80	85
	比較例 1	0.05	35	40	38
		0.025	5	20	13
		0.013	0	0	0
	比較例 4	0.05	100	100	100
		0.025	100	95	98
		0.013	80	85	83
無処理区		—	0	0	0

【0061】

【表10】

表8 調製後3ヶ月保管製剤処理

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	オナモミ 3.5~4L	ノアサガオ 2~3L	2草種 平均値
B	実施例 1	0.05	100	100	100
		0.025	100	100	100
		0.013	95	80	88
	比較例 1	0.05	40	45	43
		0.025	10	30	20
		0.013	0	5	3
	比較例 4	0.05	55	60	58
		0.025	25	45	35
		0.013	5	10	8
	無処理区	—	0	0	0

【0062】実施例5 除草効果試験
面積180cm²の素焼製ポットに畑地火山灰土壌を充填し、施肥後、イチビ、オナモミおよびノアサガオの各種子をポット別に播種を行った。温室内で栽培管理を続け、供試植物の生育葉令がイチビ4.5~5葉令期、オナモミ5~5.5葉令期、ノアサガオ3~4.5葉令期に達した時、実施例および比較例の各製剤を有効成分量として1ヘクタール当たり、0.013, 0.025, 0.05kgとなるように展着剤(X-77; 0.12

5%v/v)を含む水で希釈調整し、1ヘクタール当たりの処理液量として250リットル相当量を小型動力加圧噴霧器で各植物の茎葉部に処理を行った。その後、温室内で栽培管理を続け、薬剤処理後21日目に除草効果について調査を行った。なお、除草効果の評価は、試験例2と同様にした。得られた結果を表9に示す。

【0063】

【表11】

表9

化合物	試料名	処理量 kg(ai)/ha	イチビ 4.5~5L	オナモミ 5~5.5L	ノアサガオ 3~4.5L	3草種 平均値
E	実施例 5	0.050	100	100	100	100
		0.025	100	60	75	78
		0.013	95	15	45	52
	比較例 9	0.050	100	5	60	55
		0.025	95	0	40	45
		0.013	45	0	10	18
F	実施例 6	0.050	100	100	100	100
		0.025	100	60	90	83
		0.013	90	50	85	75
	比較例 10	0.050	70	35	90	65
		0.025	30	30	65	42
		0.013	20	25	45	30
	無処理区	—	0	0	0	0

【0064】

【発明の効果】本発明の固形農薬組成物は、農薬活性成分が長期間にわたり非晶状態に安定に保持される。その

結果、本発明の農薬組成物は、長期にわたり高い除草活性を示し、しかも作物に対する薬害が軽微である。